

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/012276 A1

(51) 国際特許分類7: H01L 35/22, C23C 14/06
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009491
 (22) 国際出願日: 2003年7月25日 (25.07.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2002-219288 2002年7月29日 (29.07.2002) JP
 特願2002-272054 2002年9月18日 (18.09.2002) JP
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞ヶ関1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山口 栄雄 (YAMAGUCHI, Shigeo) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 岩村 保雄 (IWAMURA, Yasuo) [JP/JP]; 〒305-8658 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 山本 淳 (YAMAMOTO, Atsushi) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

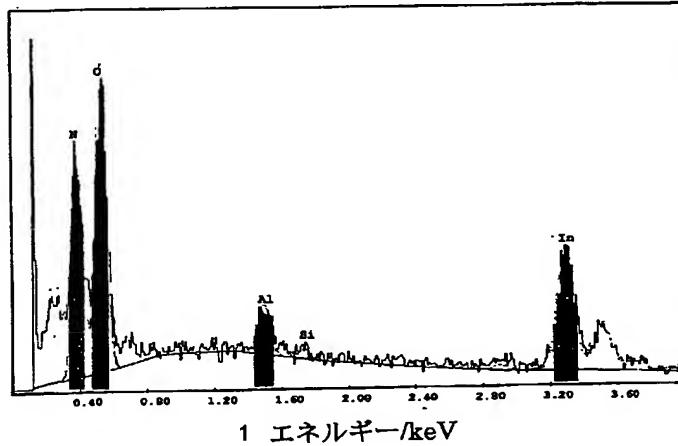
(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[統葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC TRANSFORMATION MATERIAL CONTAINING NITROGEN

(54) 発明の名称: 窒素を含む熱電変換材料

2 酸化窒化物材料のEDXスペクトル

1...ENERGY/KeV
2...EDX SPECTRUM OF OXYNITRIDE MATERIAL

WO 2004/012276 A1

(57) Abstract: A thermoelectric transformation material which has an elemental composition represented by a general formula: $Al_xGa_yIn_zM_uR_vO_wN_t$, or a general formula: $Al_xGa_yIn_zM_uR_vD_wN_m$, wherein M is a transition element, R and D are each at least one element selected from among rare earth elements and IV group or II group elements, respectively, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 \leq y \leq 0.7$, $0.2 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq u \leq 0.7$, $0 \leq v \leq 0.05$, $0.9 \leq s+t \leq 1.7$, $0.4 \leq s \leq 1.2$, $0 \leq w \leq 0.2$ and $0.9 \leq m \leq 1.1$, with the proviso that $x+y+z=1$, and has an absolute value of a Seebeck coefficient at $100^{\circ}C$ or higher of $40 \mu V/K$ or more. The thermoelectric transformation material is composed of elements having a low toxicity, is excellent in thermal resistance, chemical resistance and the like, and also exhibits a high thermoelectric transformation efficiency.

[統葉有]



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(57) 要約: 一般式: $A_{1-z}Ga_yIn_xM_uR_vO_wN_t$ (A) または一般式: $A_{1-z}Ga_yIn_xM_uR_vD_wN_m$ (B) (式中、Mは遷移元素であり、Rは希土類元素及びDは第I V族または第I I族元素からそれぞれ選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq u \leq 0.7$ 、 $0 \leq v \leq 0.5$ 、 $0.9 \leq s+t \leq 1.7$ 、 $0.4 \leq s \leq 1.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 及び $0.9 \leq m \leq 1.1$ の範囲であって、かつ $x+y+z=1$ である。) で表される元素組成からなり、100°C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $40 \mu V/K$ 以上の窒素を含む熱電変換材料である。これらの熱電変換材料は、毒性の少ない元素により構成されており、耐熱性及び化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有するものである。

明細書

窒素を含む熱電変換材料

技術分野

この発明は、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を有する酸化窒化物（オキシナイトライド）熱電変換材料または窒化物熱電変換材料に関する。

背景技術

現在、清掃工場等におけるごみ焼却、原子力発電、自動車のエンジンなどから発生する熱エネルギーの大部分は、他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。これらの大気中に廃棄されている熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電変換は、エネルギー効率の向上に極めて有効な手段である。この熱電変換法は、ゼーベック効果を利用したものである。この方法は、場所を取る発電設備は全く必要がなく、ガスの放出もないという利点があり、温度差さえ存在すれば、原理的には、特別なメンテナンスを要することなく、半永久的に使用できることから、コストの面でも有効である。

このように、熱電発電は、エネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待されているが、これを実用化させるには、高い熱電変換効率を有する熱電材料が必要である。

ところで、熱電材料の性能は、次の式（1）で表される性能指数または式（2）で表される出力因子により定義される。

式（1）

$$\text{性能指数} = [\text{ゼーベック係数(V/K)}]^2 / ([\text{抵抗率}(\Omega \text{ m})] \cdot [\text{熱伝導率(W/mK)}])$$

式（2）

$$\text{出力因子} = [\text{ゼーベック係数(V/K)}]^2 / [\text{抵抗率}(\Omega \text{ m})]$$

一般に、熱電材料は、性能指数が高いほど熱電変換効率が高くなり、性能指数の絶対値は、通常金属では $10^{-6} / K$ 程度、半導体では $10^{-5} / K$ 程度であり、

最適化された熱電材料では 10^{-4} / K から 10^{-3} / K のオーダーとなる。同様に、出力因子は 10^{-5} W / mK² から 10^{-3} W / mK² のオーダーで発電利用が可能になる。また、高温の熱を利用するため、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料であることが強く求められる。

現在、熱電変換材料としては Bi₂Te₃ や PbTe が用いられているが、これらの熱電変換効率は 5% 前後と小さく、使用温度も前者で 200°C 程度、後者でも 400°C 程度のものであって、高温の熱源には適用できないという問題がある。また、大気中等では酸化による特性低下が起こるため、不活性ガスにより密閉する等の処置が必要とされている。さらに、両者とも、環境に負荷を与える毒性元素を含んでいることも、応用範囲の拡大に大きな障害となっている。そこで、これらの問題点を克服できる熱電変換用材料の開発が要望されている。

本発明は、従来の技術における上記した実状に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、低毒性の元素により構成され、耐熱性及び化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する熱電変換材料を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記した従来の熱電変換材料における問題点を解消すべく種々の研究を重ねた結果、遷移元素、希土類元素、Al、Ga、In、N 及び O から選ばれる元素を構成元素として含む特定組成の酸化窒化物熱電材料、または遷移元素、希土類元素、Al、Ga、In 及び N を構成元素として含む特定組成の窒化物熱電材料が、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を有することから熱電変換材料として有用であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第 1 の窒素を含む熱電変換材料は、

一般式 : Al_x Ga_y In_z M_u R_v O_w N_t (A)

(式中、M は遷移元素であり、R は希土類元素である。0 ≤ z ≤ 0.7、0 ≤ y ≤ 0.7、0.2 ≤ x ≤ 1.0、0 ≤ u ≤ 0.7、0 ≤ v ≤ 0.05、0.9 ≤ s + t ≤ 1.7、0.4 ≤ s ≤ 1.2 の範囲であり、かつ x + y + z = 1 である。) で表される元素組成からなり、100°C 以上の温度におけるゼーベック係数の絶

対値が $40 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上であることを特徴とする酸化窒化物熱電変換材料である。この酸化窒化物熱電変換材料は、電気抵抗率が $10^{-3} \Omega \text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明の酸化窒化物熱電変換材料は、上記一般式 (A) において、遷移元素MがNi、Fe、Co及びMnから選ばれる少なくとも一種が好ましく、また、希土類元素RはGd、Sc、Sm、Tb及びDyから選ばれる少なくとも一種が好ましい。さらに、本発明の窒化物熱電変換材料は、上記一般式で表される組成からなり、アモルファス構造を有する少なくとも一つを含むものであることが好ましい。

また、本発明の第2の窒素を含む熱電変換材料は、

一般式 : $\text{Al}_z\text{Ga}_y\text{In}_x\text{M}_u\text{R}_v\text{D}_w\text{N}_m$ (B)

(式中、Mは遷移元素、Rは希土類元素及びDは第IV族または第II族元素からそれぞれ選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、 $0.2 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq u \leq 0.7$ 、 $0 \leq v \leq 0.05$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 及び $0.9 \leq m \leq 1.1$ の範囲であって、かつ $x + y + z = 1$ である。) で表される元素組成からなり、 100°C 以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $50 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上 ($-50 \mu\text{V}/\text{K}$ 以下)、電気抵抗率が $10^{-3} \Omega \text{m}$ 以下であることを特徴とする窒化物熱電変換材料である。

この窒化物熱電変換材料は、上記一般式 (B) において、MがNi、Fe、Co及びMnから選ばれる少なくとも一種の元素であるもの、RがGd、Sc、Sm及びTbから選ばれる少なくとも一種の希土類元素であるもの、または、DがGe、Si、Mg及びZnから選ばれる少なくとも一種の元素であるものが好ましい。

さらに、この窒化物熱電変換材料は、上記一般式 (B) で表される元素組成からなり、ウルツ鉱型結晶構造を有するか、またはアモルファス構造を有することが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、第1の窒素を含む熱電変換材料である酸化窒化物熱電材料は、

A₁、G_a及びI_nから選ばれる少なくとも1種の金属、酸素原子(O)及び窒素原子(N)を必須成分とし、必要に応じて遷移元素及び希土類元素を含むものであって、下記一般式(A)



で表される成分組成からなるものである。

上記式(A)中のMとしては、遷移元素であればよく、なかでもF_e、N_i、C_oおよびM_nから選ばれた少なくとも一種の元素を用いることが好ましい。また、Rとしては、希土類元素であればよく、具体的にはS_c、Y、L_a、C_e、P_r、N_d、P_m、S_m、E_u、G_d、T_b、D_y、H_o、E_r、T_m、Y_b及びL_uなどが挙げられるが、なかでもG_d、S_c、S_m、T_b及びD_yから選ばれる少なくとも一種が好ましい。

上記式(A)中の組成比において、I_nの割合を示すxの値は、0.2≤x≤1.0の範囲であるが、好ましくは0.3≤x≤0.8であり、また、G_aの割合を示すyの値は、0≤y≤0.7の範囲であるが、好ましくは、0.1≤y≤0.3であり、また、A₁の割合を示すzの値は、0≤z≤0.7の範囲であるが、好ましくは、0≤z≤0.2である。ただし、x+y+z=1の条件を満たすことが必要である。

さらに、Oの割合を示すsの値は、0.4≤s≤1.2の範囲であるが、好ましくは、0.5≤s≤1.1であり、OとNの和を示すs+tの値は、0.9≤s+t≤1.7の範囲である。

遷移元素Mの割合を示すuの値は0≤u≤0.7の範囲であり、また、希土類元素の割合を示すvの値は0≤v≤0.05の範囲である。

本発明の酸化窒化物熱電材料の特性としては、100°C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が40μV/K以上(-40μV/K以下)を有することが必要である。さらに、電気抵抗率が10⁻³Ωm以下を有するものであることが好ましい。

このような酸化窒化物熱電材料は、アモルファス構造を有するものである。この点を明確にするために、後述する実施例1で得られた酸化窒化物熱電変換材料についてのX線回折パターンを図1に示す。図1(a)は石英ガラス基板につい

てのパターンであり、図1 (b) はその石英ガラス基板上に作製した酸化窒化物熱電変換材料の薄膜のパターンである。この図1 (b) によれば、結晶化を示すと見られるピークは観測されず、ガラス基板と同様のプロードな曲線が観測され、アモルファス構造であることを示している。これらの結晶性は、成膜方法にも依存しており、スパッタ膜法を用いて比較的低温 (100°C以下) で作製した直後の試料はアモルファス構造を探ることが明らかになっている。

また、図2は、後述する実施例1で得られたAlInON系試料のEDX分析パターンである。これらの組成分析により、Al、In、O、Nなどが主要な構成元素であることが分かる。

上記特定組成比を有する酸化窒化物熱電材料は、100°C以上の温度で、絶対値が40 μV/K以上 (-40 μV/K以下) のゼーベック係数を有するものであり、またその大部分は10⁻³ Ωm以下の電気抵抗率を有するものである。この酸化窒化物熱電材料はN型の電気伝導を示し、ゼーベック係数は負である。

このように高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を同時に有することにより、本発明の酸化窒化物熱電材料は高い熱電変換効率を発揮することができる。

さらに、これらの酸化窒化物熱電材料は、耐熱性、化学的耐久性等の諸特性に優れているうえに、毒性の低い元素のみで構成されていることから、熱電変換材料として実用性の高いものである。

次に、本発明における第2の窒素を含む熱電変換材料である窒化物熱電変換材料は、下記一般式 (B)



で表される成分組成比において、Mは遷移元素、Rは希土類元素、DはIV族あるいはII族元素であり、0 ≤ z ≤ 0.7、0 ≤ y ≤ 0.7、0.2 ≤ x ≤ 1.0、0 ≤ u ≤ 0.7、0 ≤ v ≤ 0.05、0 ≤ w ≤ 0.2及び0.9 ≤ m ≤ 1.1の範囲で、かつx+y+z=1のものあるうえに、100°C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が50 μV/K以上 (-50 μV/K以下)、電気抵抗率が10⁻³ Ωm以下を有するものである。

上記一般式 (B) において、Mは遷移金属元素であるが、具体的には、Fe、Ni、CoおよびMnから選ばれた少なくとも一種の元素を用いることができる。

また、Rは希土類元素であり、具体的には、S c、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれた少なくとも一種の元素を用いることができる。また、上記の組成比において、Inの割合を示すxの値は、 $0.2 \leq x \leq 1.0$ の範囲であるが、好ましくは $0.3 \leq x \leq 0.8$ であり、また、Gaの割合を示すyの値は、 $0 \leq y \leq 0.7$ の範囲であるが、好ましくは、 $0.2 \leq y \leq 0.8$ である。

本発明の窒化物熱電変換材料は、ウルツ鉱構造あるいはアモルファス構造を有するものである。この点を明確にするために、後述する実施例26で得られた窒化物熱電材料についてのX線回折パターンを図8に示す。図8において、32°近傍に見られる回折ピークは、ウルツ鉱型結晶構造に対応するものであり、それ以外のピークは基板からの回折ピークである。

これらの結晶性は、成膜方法にも依存するが、スパッタ膜で作製した直後の試料はアモルファス構造を有しており、また、熱処理後の試料はウルツ鉱構造を有していることが明らかになった。

また、図9において、(a)は後述する実施例1のAlInN試料のEDX分析パターンであり、(b)がAlGaInN試料のEDXパターンである。これらの組成分析により、Al、Ga、Inなどが主要な構成元素であることが分かる。より高感度な検出器を用いることで、同様の手法を用いて窒素に対応するピークの定量も可能である。

上記特定の組成比を有する本発明の窒化物熱電変換材料は、100°C以上の温度で、絶対値が $50 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上($-50 \mu\text{V}/\text{K}$ 以下)のゼーベック係数と $10^{-3} \Omega \text{m}$ 以下の電気抵抗率を有するものであって、N型の電気伝導を示し、ゼーベック係数は負である。このように高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を同時に有することにより、高い熱電変換効率を発揮することができる。

さらに、その窒化物熱電変換材料は、耐熱性、化学的耐久性等の優れしており、毒性元素の少ない元素により構成されており、熱電変換材料として実用性の高いものである。

本発明の熱電変換材料の製法は、原料物質を所定の分量で供し、I)アルゴン、窒素及び酸素からなる混合ガス中でスパッタする、あるいはII)所定の原料を

所定の分量で供することにより得ることができる。

酸化窒化物熱電材料の場合、その原料物質としては、薄膜作製を目的として酸化窒化物熱電材料を形成できるものであれば特に限定されず、金属単体、酸化物、窒化物等を適宜使用できる。例えば、Ga源としては、Ga金属、GaN、トリメチルガリウム ($(CH_3)_3Ga$)、トリエチルGa、塩化Ga ($GaCl_2$)、 Ga_2O_3 等を使用でき、また、希土類源として、酸化物（例えば酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)）、窒化物（例えば窒化ガドリニウム (GdN)、トリメチルGd等を使用できる。また、酸化窒化物熱電材料の構成元素を二種以上含む化合物を原料物質として使用してもよい。

また、窒化物熱電材料の場合も、その原料物質としては、薄膜作製を目的として窒化物熱電材料を形成できるものであれば特に限定されず、金属単体、窒化物等を用いることができる。例えば、Ga源としては、Ga金属、GaN、トリメチルガリウム ($(CH_3)_3Ga$)、トリエチルGa、塩化Ga ($GaCl_2$) 等を使用でき、希土類源として、窒化物、例えば、窒化ガドリニウム (GdN)、トリメチルGd等を使用できる。また、窒化物熱電材料の構成元素を二種以上含む化合物を原料物質として使用してもよい。

本発明における薄膜作製手段は特に限定されず、スパッタ法、有機金属気相成長法、分子線エピタキシ法などの公知の薄膜形成法を採用できる。成膜時間及び温度については、窒素を含む熱電材料の薄膜が形成される条件であればよく、特に限定されないが、例えば、50～1100°C程度で、30分～3時間程度で成膜することが望ましい。さらに、生成する熱電変換材料中の酸素及び窒素の量は、成膜時の窒素ガス分圧、成膜温度等により適宜制御することができる。

また、薄膜とすることが特性発現の本質ではないことから、試料形態は特に薄膜に限られるものではなく、GaN、AlN、InN、 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 等や金属単体元素の原料粉末を所定量秤量し、高温において合金化して焼結する等の方法で作成したバルク体でも同様に熱電材料として有効である。

本発明の窒素を含む熱電材料を熱電変換材料として用いた熱電変換素子の一例の模式図を図3に示す。熱電変換素子の構造は、公知の熱電変換素子と同様であり、高温部用基板1、低温部用基板2、P型熱電変換材料3、N型熱電変換材料

4、電極5、導線6等により構成される熱電変換素子において、本発明の酸化窒化物熱電変換材料または窒化物熱電変換材料をN型熱電変換素子として用いればよい。

実施例

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例1

Al源として金属Al、In源として金属Inを用いて、直径130mmのAlターゲット上に、被覆率20%のIn金属シートを置き、アルゴン：窒素ガス：酸素ガス (Ar : N : O比 = 5 : 5 : 0.1) の混合ガスを用いて、高周波スパッタ法によりAl₁In_{0.7}O_{0.4}N_{0.6}を作製した。成膜時間は3時間、成膜温度は80°Cとした。得られた酸化窒化物熱電材料は、Al_{1.30}In_{0.70}O_{0.40}N_{0.60}で示される組成のものであった。

得られた酸化窒化物熱電材料の100～700°Cにおけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを図4に示す。図4から、この酸化窒化物熱電材料が、100～700°Cの温度範囲において、絶対値が40μV/K以上のゼーベック係数を示すことがわかった。

さらに、この酸化窒化物熱電材料について、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図5に示す。図5から、この酸化窒化物熱電材料の電気抵抗率は、温度の上昇に伴って減少する半導体的挙動を示し、700°Cでは、10⁻⁴Ωm以下という低い値であった。

実施例2

ここでは、構成元素数を増加させた場合の例を示す。実施例1の組成にさらにGaを加え、実施例1と同様な方法で、一般式：Al_{1.23}In_{0.70}Ga_{0.07}O_{0.40}N_{0.60}で示される酸化窒化物熱電材料を作製した。

得られた酸化窒化物熱電材料の100～700°Cにおけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを図6に示す。図6から、この酸化窒化物熱電材料が、100～700°Cの温度範囲において、絶対値が50μV/K以上のゼーベック係数を示すことがわかった。

数を示すことがわかった。

さらに、この酸化窒化物熱電材料について、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図7に示す。図7から、この酸化窒化物熱電材料の電気抵抗率は、温度の上昇に伴って減少する半導体的挙動を示し、700°Cでは、実施例1と同様に $10^{-4} \Omega \text{m}$ という低い値であった。

この種の熱電材料の構成元素数を増やすことは、電気的特性のみならず、熱伝導率にも影響を与えることが予想される。すなわち、SiやGe等の単元素半導体に比べ、SiとGeの混晶組成、例えば $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ では熱伝導率が20分の1程度になることから類推して、本酸化窒化物熱電材料においても、混晶組成を複雑化していくことは熱伝導率を低減化に導き、性能向上をもたらすと考えられる。すなわち、実施例2のように、混晶を複雑化することにより電気的性能が大幅に変化しない場合、性能指数はさらに向上しているものと考えられる。

実施例3～6

原料として用いる遷移元素化合物を、表1に示す化合物に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式： $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.15}\text{In}_{0.65}\text{M}_{0.20}\text{O}_{0.45}\text{N}_{0.55}$ で示される酸化窒化物熱電材料を作製した。式中、Mは遷移金属（Ni、Fe、Co、Mn）の少なくとも一種類を含むものである。

得られた各酸化窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表1に示す。

表1

一般式： $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.15}\text{In}_{0.65}\text{M}_{0.20}\text{O}_{0.45}\text{N}_{0.55}$				
実施例	遷移元素 M	ゼーベック係数 ($\mu\text{V/K}$)	電気抵抗率 ($10^{-4}\Omega\text{m}$)	測定温度 (°C)
No.	種類及び原料			
3	Ni	110	3.2	600
4	Fe	80	4.1	600
5	Co	70	4.2	600
6	Mn	69	2.5	600

実施例7～22

原料として用いる希土類元素を表2に示す元素に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、一般式： $Al_{0.20}Ga_{0.19}In_{0.61}R_{0.20}O_{0.42}N_{0.60}$ で示される酸化窒化物熱電材料を作製した。Rとしては、それぞれSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれる希土類元素を用いた。

得られた各酸化窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表2に示す。

表2

一般式： $Al_{0.20}Ga_{0.19}In_{0.61}R_{0.20}O_{0.42}N_{0.60}$				
実施例	遷移元素 R	ゼーベック係数 ($\mu V/K$)	電気抵抗率 ($10-4\Omega m$)	測定温度 ($^{\circ}C$)
No.	種類及び原料			
7	Gd	120	1.2	700
8	Sc	85	2.2	600
9	Y	84	21	600
10	La	80	45	500
11	Ce	75	80	500
12	Pr	77	59	500
13	Nd	53	91	500
14	Sm	91	3.1	700
15	Eu	65	19	500
16	Tb	103	1.1	700
17	Dy	104	1.9	700
18	Ho	71	17	500
19	Er	66	29	500
20	Tm	70	80	600
21	Yb	70	39	500
22	Lu	66	30	500

これらの希土類元素を添加した各実施例のものは、いずれも伝導型はN型となった。なかでも、Gd、Sc、Sm、Tbを用いたものは低い抵抗率と高いゼーベック係数を同時に満たしており、熱電変換材料として利用が可能である。

また、これらの希土類添加組成では実施例2と同様の理由から、混晶化の効果により熱伝導率の低減が期待でき、性能指数の向上が期待できる。

実施例2 3～25、比較例1

実施例 1 と同様にして、一般式 $Al_{0.18}Ga_{0.17}In_{0.65}O_sN_t$ で示される酸化窒化物熱電材料を作製した。得られた各酸化窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表 3 に示す。

表 3

一般式 : $Al_{0.18}Ga_{0.17}In_{0.65}O_sN_t$				
実施例	組成比 x, z	ゼーベック係数 ($\mu V/K$)	電気抵抗率 ($10-4 \Omega m$)	測定温度 ($^{\circ}C$)
No.				
23	$s=0.10, t=0.90$	89	0.62	700
24	$s=0.21, t=0.80$	101	0.71	700
25	$s=0.40, t=0.55$	116	1.52	700
比較例 1	$s=0.80, t=0.21$	測定不可能	$10 \Omega m$	

実施例 2 3、2 4 及び 2 5 を比較すると、酸素原子 (O) の組成比率が大きくなるに従い、ゼーベック係数及び抵抗率が増大する傾向を示している。このことは O の増加が電子濃度を減少させていることを意味する。N 型伝導は O および N の導入による欠陥発生が原因と考えられるため、O の組成 s を調整することで、最適な特性を持つ材料を実現できる。

また、本発明の酸化窒化物熱電材料の有効性を示すため、本発明に規定する範囲外の組成を持つ試料を作製し、同様の評価を行った結果を表 3 中に比較例 1 として示した。この比較例 1 では、酸素原子 O の組成が $s = 0.8$ であり、この場合、抵抗は約 $10 \Omega m$ 、ゼーベック係数はノイズのため測定不能であった。

実施例 2 6

Al 源として金属 Al、In 源として金属 In を用いて、直径 130 mm の Al ターゲット上に、被覆率 5 % の In 金属シートを置き、アルゴン : 窒素ガス = 1 : 1 で、高周波スパッタ法により AlInN を作製した。成膜時間は 3 時間、成膜温度は $800^{\circ}C$ とした。得られた窒化物熱電材料は、 $Al_{0.50}In_{0.50}N$ の元素組成で表されるものであった。

得られた窒化物熱電材料の $100 \sim 700^{\circ}C$ におけるゼーベック係数の温度依

存性を示すグラフを図10に示す。図10から、この窒化物熱電材料が、100～700°Cの温度範囲において、絶対値が50 μV/K以上のゼーベック係数を示すことがわかる。

さらに、その窒化物熱電材料について、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図11に示す。図11から、該窒化物熱電材料の電気抵抗率は、温度の上昇に伴って減少する半導体的挙動を示し、700°Cでは、 $10^4 \Omega \text{ m}$ という低い値となることがわかる。

実施例27

ここでは、構成元素の数を増加させた場合の例を示す。実施例26の組成に、さらにGaを加え、実施例26と同様な方法で、一般式： $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.44}\text{In}_{0.30}\text{N}_{1.0}$ で表される窒化物熱電材料を作製した。

得られた窒化物熱電材料の100～700°Cにおけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを、図12に示す。図12によると、この窒化物熱電材料が、100～700°Cの温度範囲において、絶対値が50 μV/K以上のゼーベック係数を示すことがわかる。

さらに、その窒化物熱電材料について、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図13に示す。図13から、該窒化物熱電材料の電気抵抗率は、温度の上昇に伴って減少する半導体的挙動を示し、700°Cでは、実施例26と同様に $10^{-4} \Omega \text{ m}$ という低い値となることがわかる。

構成元素の数が増えることは、電気的特性のみならず、熱伝導率にも影響を与える事が予想される。すなわち、SiやGe等の単元素半導体に比べ、SiとGeの混晶組成、たとえば $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ では熱伝導率が20分の1程度になることから類推して、本窒化物熱電材料においても、混晶組成を複雑化していくことは熱伝導率の低減にを導き、性能向上をもたらすと考えられる。すなわち、実施例27のように混晶を複雑化することにより電気的性能が大幅に変化しない場合、性能指数はさらに向上しているものと考えられる。

実施例28～31

原料として用いる遷移元素化合物を、表4に示す化合物に代えたこと以外は、実施例26と同様にして、一般式： $\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.01}\text{In}_{0.70}\text{Mo}_{0.20}\text{N}_{1.0}$ で表

される窒化物熱電材料を作製した。式中、Mは遷移金属（Ni、Fe、Co、Mn）の少なくとも一種類を含むものである。

得られた各窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表4に示す。

表4

一般式： $Al_{0.29}Ga_{0.01}In_{0.70}M_{0.20}N_{1.0}$				
実施例 No.	遷移元素 M 種類及び原料	ゼーベック係数 ($\mu V/K$)	電気抵抗率 ($10^{-4}\Omega m$)	測定温度 ($^{\circ}C$)
28	Ni	-100	5.1	600
29	Fe	-70	5.5	600
30	Co	-75	6	600
31	Mn	-80	4.5	600

実施例32～47

原料として用いる希土類元素を表5に示す元素に代えたこと以外は、実施例26と同様にして、一般式： $Al_{0.29}Ga_{0.01}In_{0.70}R_{0.05}N_{1.0}$ で表される窒化物熱電材料を作製した。式中、Rは希土類元素であり、具体的には、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれた少なくとも一種の元素を用いることができる。

得られた各窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表5に示す。

表5

一般式： $Al_{0.29}Ga_{0.01}In_{0.70}R_{\text{v}0.05}N_{1.0}$				
実施例 No.	遷移元素 R 種類及び原料	ゼーベック係数 ($\mu V/K$)	電気抵抗率 ($10^{-4}\Omega m$)	測定温度 ($^{\circ}C$)
32	Gd	-110	2.0	700
33	Sc	-80	3.5	600
34	Y	-83	31	600
35	La	-81	50	500
36	Ce	-74	84	500
37	Pr	-69	65	500
38	Nd	-51	87	500
39	Sm	-88	2.5	700
40	Eu	-42	35	500
41	Tb	-101	1.6	700
42	Dy	-98	3.4	700
43	Ho	-64	14	500
44	Er	-46	36	500
45	Tm	-67	85	600
46	Yb	-66	45	500
47	Lu	-56	43	500

これらの希土類元素を添加した全ての実施例において、伝導型は N 型となつた。なかでも、Gd、Sc、Sm、Tbにおいては低い抵抗率と高いゼーベック係数を同時に満たしており、熱電変換材料としての利用が可能である。また、これらの希土類添加組成では、実施例 27 と同様の理由から、混晶化の効果により熱伝導率の低減が期待でき、性能指数の向上が期待できる。

実施例 48～51

原料として用いる IV 族または II 族元素を、表 6 に示す元素に代えたこと以外は、実施例 26 と同様にして、一般式： $Al_{0.29}Ga_{0.01}In_{0.70}D_{0.01}N_{1.0}$ で表される窒化物熱電材料を作製した。式中、D は IV 族元素 (Ge、Si) あるいは II 族元素 (Zn、Mg) の少なくとも一種類を含むものである。

得られた各窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表 6 に示す。

表 6

一般式： $Al_{0.29}Ga_{0.01}In_{0.70}D_{0.01}N_{1.0}$				
実施例 No.	元素 D 種類及び原料	ゼーベック係数 ($\mu V/K$)	電気抵抗率 ($10^{-4}\Omega m$)	測定温度 ($^{\circ}C$)
48	Ge	-96	31	600
49	Si	-85	56	600
50	Mg	-47	96	600
51	Zn	-51	85	600

実施例 5 2～5 4、比較例 2

一般式 $Al_xGa_{0.01}In_xN_{1.0}$ で表される窒化物熱電材料を作製した。

得られた各窒化物熱電材料について、ゼーベック係数及び電気抵抗率の測定結果を表 7 に示す。

表 7

一般式： $Al_xGa_{0.01}In_xN_{1.0}$				
実施例 No.	組成比 x, z	ゼーベック係数 ($\mu V/K$)	電気抵抗率 ($10^{-4}\Omega m$)	測定温度 ($^{\circ}C$)
52	$x=0.4, z=0.59$	-121	51	700
53	$x=0.5, z=0.49$	-96	10	700
54	$x=0.7, z=0.29$	-88	3.5	700
比較例 2	$x=0, z=0.99$	N.A.	1000	700

実施例 5 2、5 3 及び 5 4 を比較すると、In の組成比率が大きくなるに従い、ゼーベック係数、抵抗率が減少する傾向を示している。このことは In の増加が電子濃度を増加させていることを意味する。N型伝導は In の導入による欠陥発生が原因と考えられるため、In の組成 x を調整することで、最適な特性を持つ材料を実現できることが分かる。

また、本発明の窒化物熱電材料の有効性を示すため、本発明で指定する範囲外の組成を持つ試料を作製し、同様に評価を行った結果を比較例2として示した。比較例2では、 I_n の組成が $x = 0$ であり、この場合、抵抗は $0.1 \Omega \text{m}$ 、ゼーベック係数はノイズのため測定不能であった。比較例2のものは、実施例52～54のものよりも1桁以上抵抗率が大きく、熱電変換材料としての利用に適していないことが分かる。

産業上の利用可能性

本発明の窒素を含む熱電変換材料は、低毒性の元素のみで構成されているものの、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を有し、耐熱性、化学的安定性等に優れたものである。このため、熱電変換材料としての利用及び取り扱いが容易であり、従来の金属間化合物材料では不可能であった高温の熱源を用いる熱電変換材料として極めて有用である。

本発明の窒素を含む熱電変換材料を熱電変換システム中に組み込むなどの方法を採用することにより、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーの有効利用を図ることが可能である。

図面の簡単な説明

第1図の(a)は、石英ガラス基板のX線回折パターン図である。また、(b)は、実施例1で得られた石英ガラス基板上に作製された酸化窒化物熱電材料薄膜のX線回折パターン図である。

第2図は、実施例1で得られた酸化窒化物熱電材料のEDX分析パターンである。

第3図は、本発明の窒素を含む酸化窒化物熱電材料を熱電変換材料として用いた熱電変換素子の一例の模式図である。

第4図は、実施例1で得られた酸化窒化物熱電材料の $100 \sim 700^\circ\text{C}$ におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。

第5図は、実施例1で得られた窒化物熱電材料を、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

第6図は、実施例2で得られた窒化物熱電材料の100～700°Cにおけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。

第7図は、実施例2で得られた窒化物熱電材料を、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

第8図は、実施例26で得られた窒化物熱電材料のX線回折パターン図である。

第9図のa)は、実施例26のAlInN試料のEDX分析パターンであり、また、(b)はAlGaN試料のEDXパターンである。

第10図は、実施例26で得られた窒化物熱電材料の100～700°Cにおけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。

第11図は、実施例26で得られた窒化物熱電材料を、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

第12図は、実施例27で得られた窒化物熱電材料の100～700°Cにおけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフである。

第13図は、実施例27で得られた窒化物熱電材料を、直流四端子法により測定した電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

請求の範囲

1. 下記一般式 (A)



(式中、Mは遷移元素であり、Rは希土類元素である。 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、 $0.2 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq u \leq 0.7$ 、 $0 \leq v \leq 0.05$ 、 $0.9 \leq s+t \leq 1.7$ 、 $0.4 \leq s \leq 1.2$ の範囲であり、かつ $x+y+z=1$ である。) で表される元素組成からなり、100°C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $40 \mu V/K$ 以上であることを特徴とする酸化窒化物熱電変換材料。

2. 前記元素組成物の電気抵抗率が、 $10^{-3} \Omega m$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化窒化物熱電変換材料。

3. 一般式 (A) 中のMが、Ni、Fe、Co及びMnから選ばれる少なくとも一種の遷移元素である請求の範囲第1項または第2項に記載の酸化窒化物熱電変換材料。

4. 一般式 (A) 中のRが、Gd、Sc、Sm、Tb及びDyから選ばれた少なくとも一種の希土類元素である請求の範囲第1項または第2項に記載の酸化窒化物熱電変換材料。

5. アモルファス構造を有する少なくとも一つを含むものである請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の酸化窒化物熱電変換材料。

6. 下記一般式 (B)



(式中、Mは遷移元素、Rは希土類元素及びDは第IV族または第II族元素からそれぞれ選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、 $0.2 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq u \leq 0.7$ 、 $0 \leq v \leq 0.05$ 、 $0 \leq w \leq 0.2$ 及び $0.9 \leq m \leq 1.1$ の範囲であって、かつ $x+y+z=1$ である。) で表される元素組成からなり、100°C以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $50 \mu V/K$ 以上、電気抵抗率が $10^{-3} \Omega m$ 以下であることを特徴とする窒化物熱電変換材料。

7. 一般式 (B) 中のMが、Ni、Fe、Co及びMnから選ばれる少なくと

も一種の元素である請求の範囲第 6 項に記載の窒化物熱電変換材料。

8. 一般式 (B) 中の R が、 G d、 S c、 S m 及び T b から選ばれる少なくとも一種の希土類元素である請求項 6 に記載の窒化物熱電変換材料。

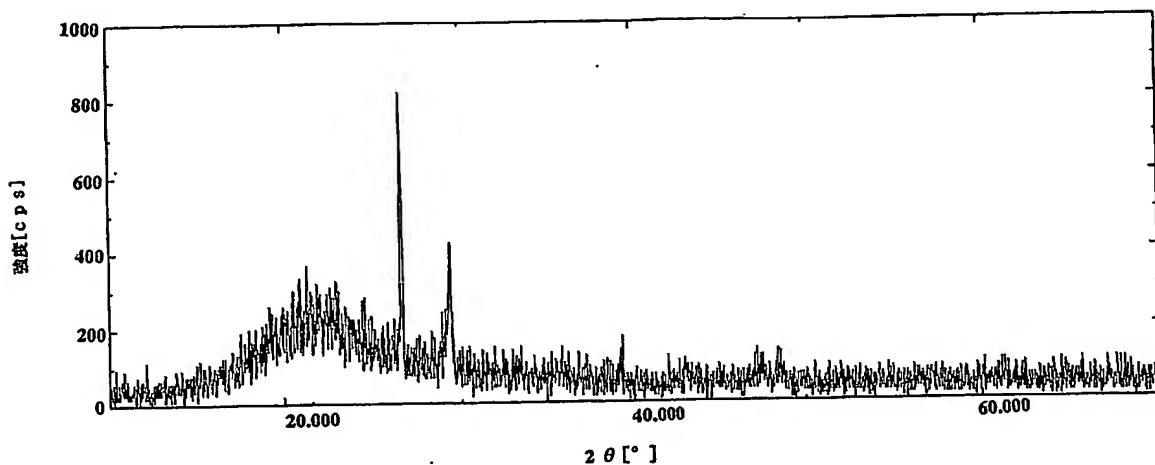
9. 一般式 (B) 中の D が、 G e、 S i、 M g 及び Z n から選ばれる少なくとも一種の元素である請求項 6 に記載の窒化物熱電変換材料。

10. ウルツ鉱型結晶構造を有する少なくとも一つを含むものである請求の範囲第 6 項乃至第 9 項のいずれか 1 項に記載の窒化物熱電変換材料。

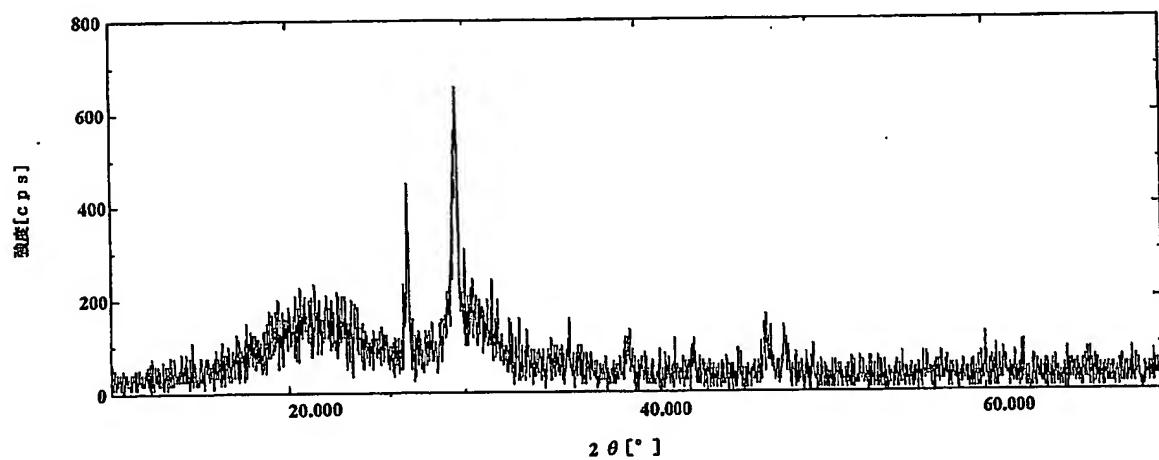
11. アモルファス構造を有する少なくとも一つを含むものである請求の範囲第 6 項乃至第 9 項のいずれか 1 項に記載の窒化物熱電変換材料。

第1図

(a)

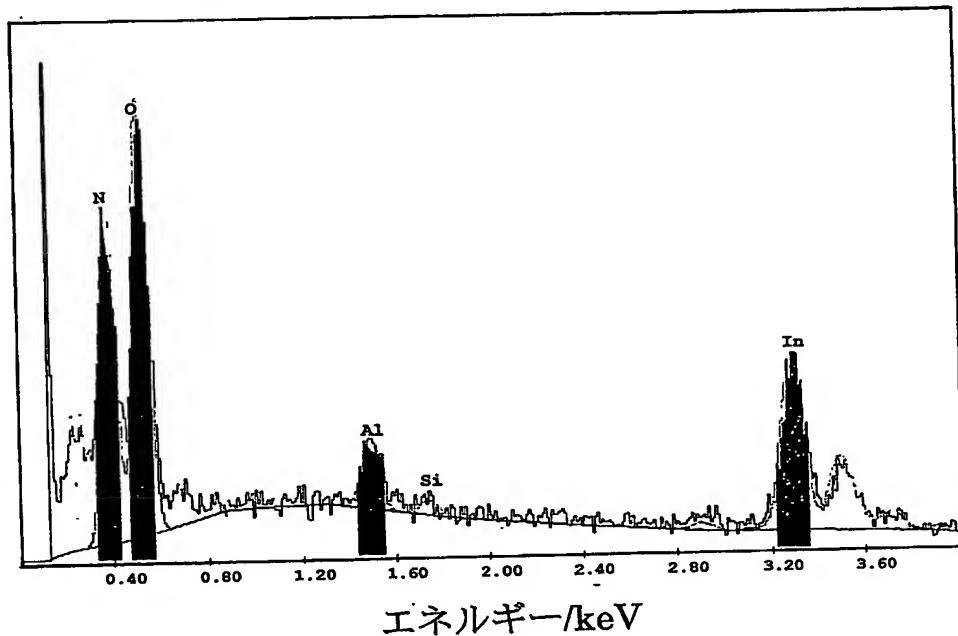


(b)

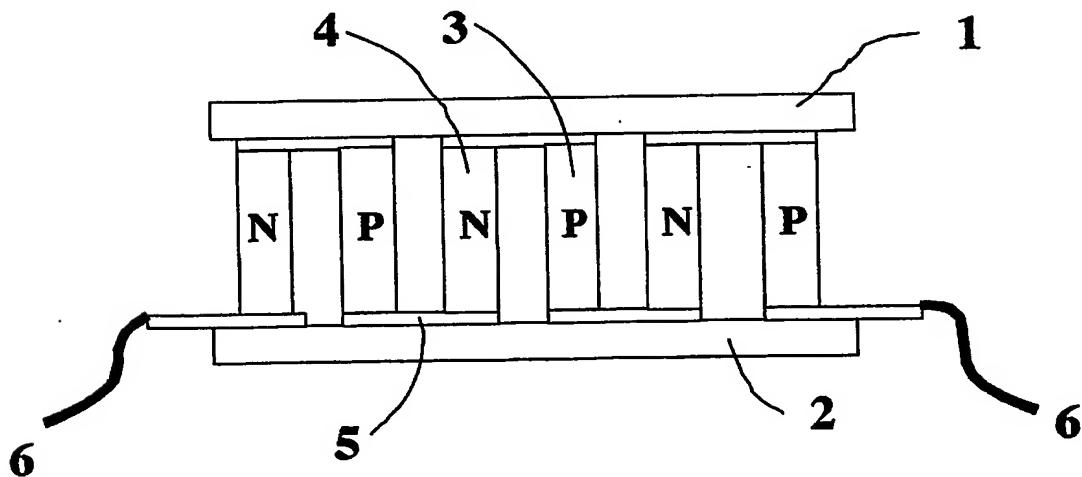


1 / 8

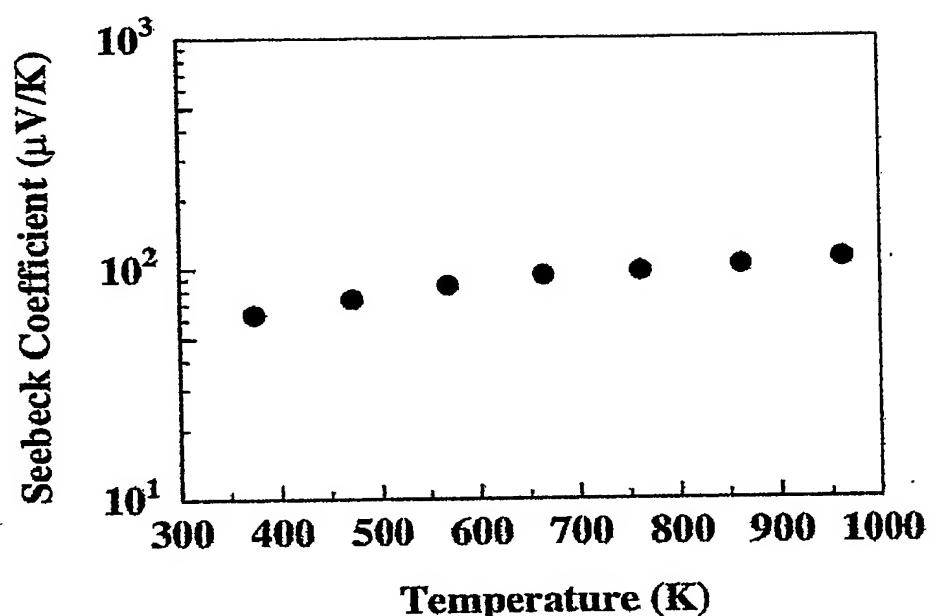
第2図
酸化窒化物材料のEDXスペクトル



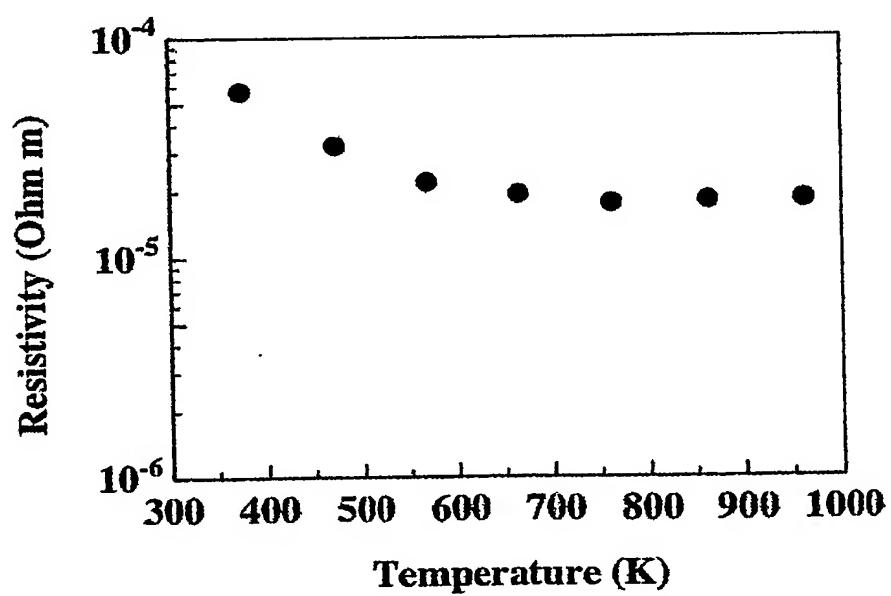
第3図



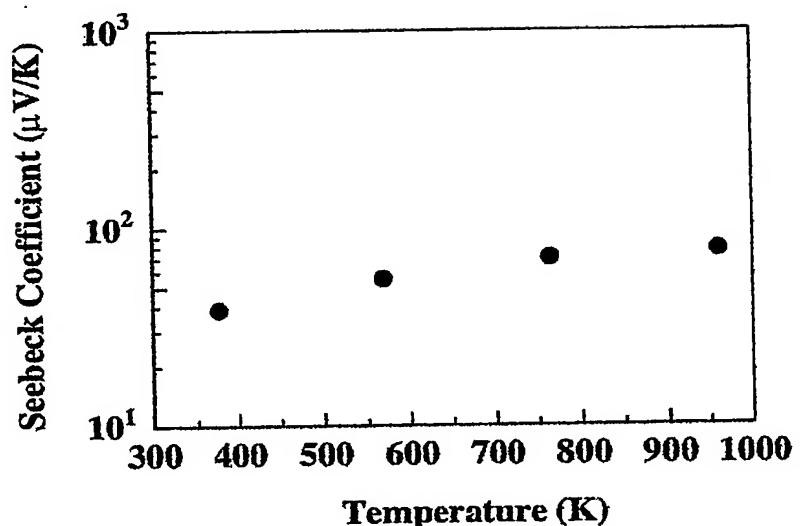
第4図

 $\text{Al}_{0.30}\text{In}_{0.70}\text{O}_{0.40}\text{N}_{0.60}$ 

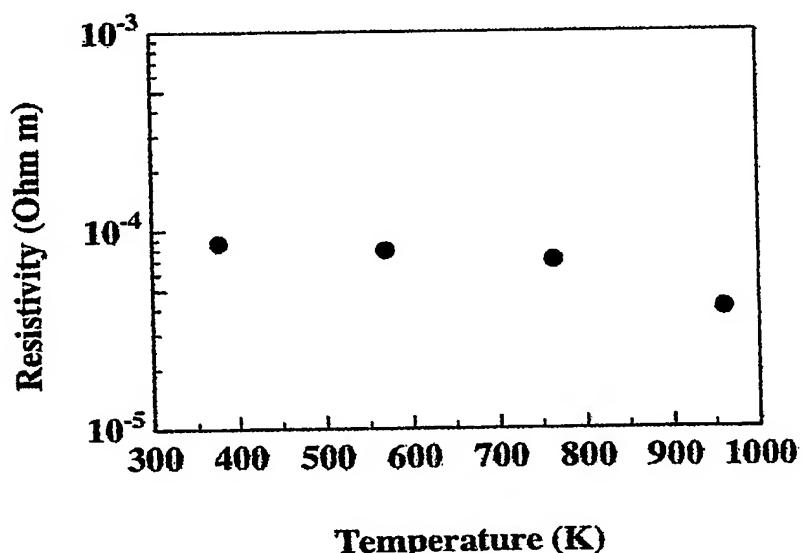
第5図

 $\text{Al}_{0.30}\text{In}_{0.70}\text{O}_{0.40}\text{N}_{0.60}$ 

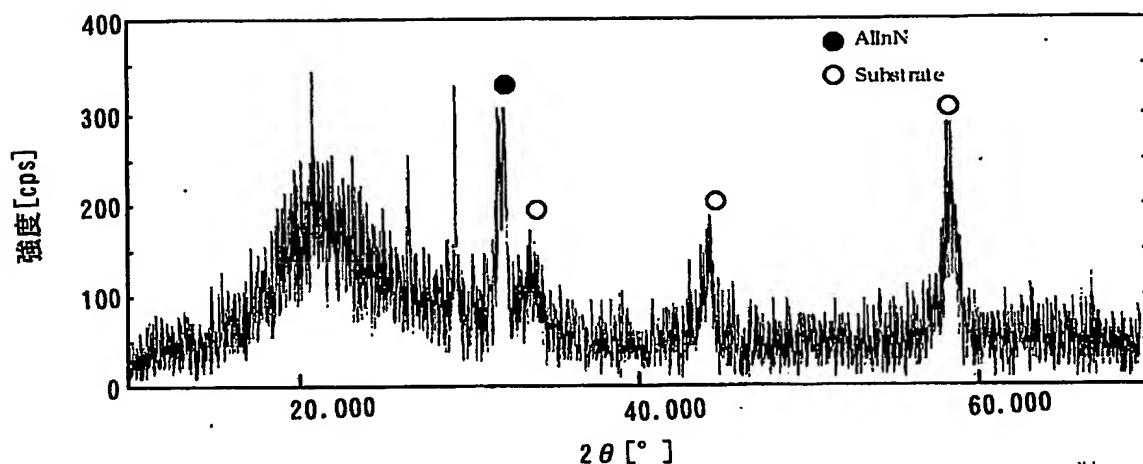
第6図

 $\text{Al}_{0.23}\text{In}_{0.70}\text{Ga}_{0.07}\text{O}_{0.40}\text{N}_{0.60}$ 

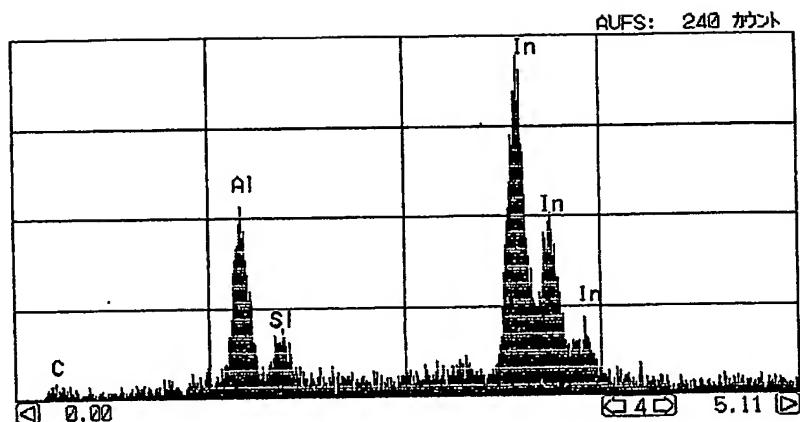
第7図

 $\text{Al}_{0.23}\text{In}_{0.70}\text{Ga}_{0.07}\text{O}_{0.40}\text{N}_{0.60}$ 

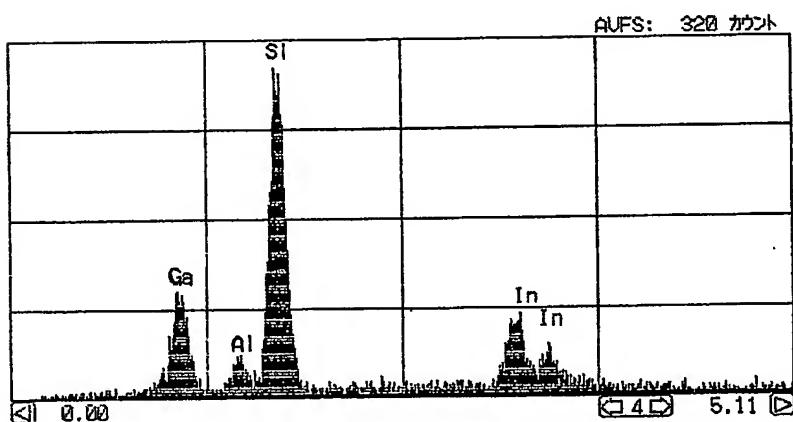
第8図



第9図

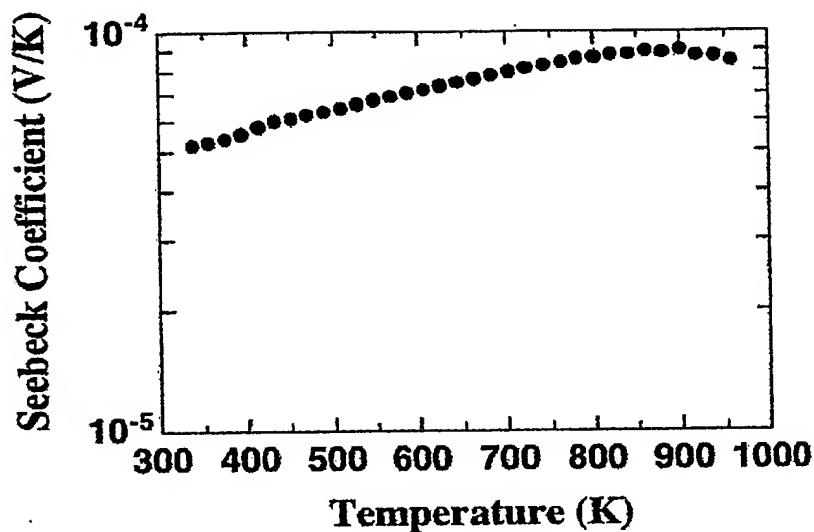


(a) EDX による AlInN の組成分析パターン

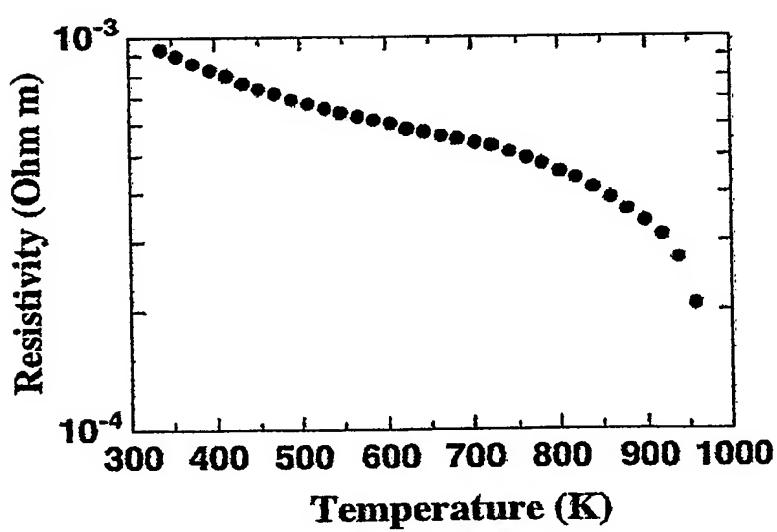


(b) EDX による GaAlInN の組成分析パターン

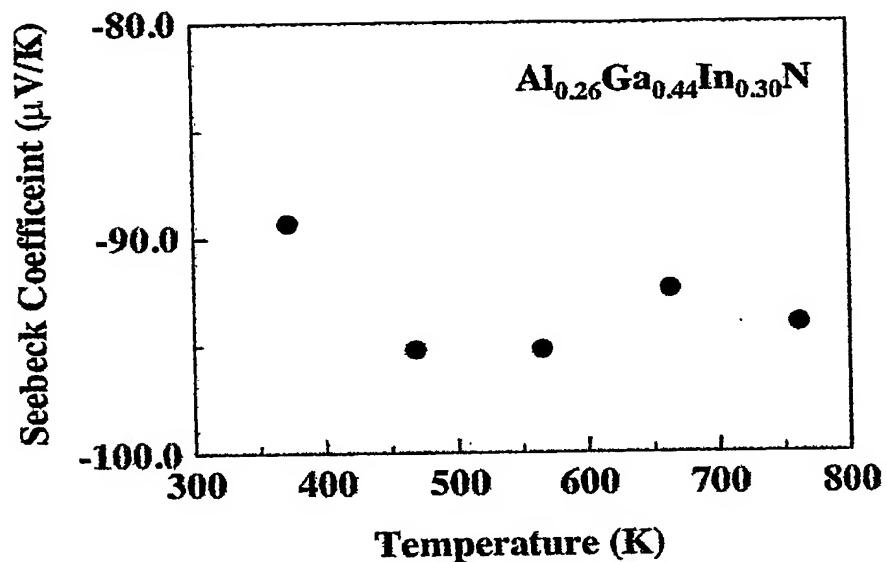
第10図

 $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ 

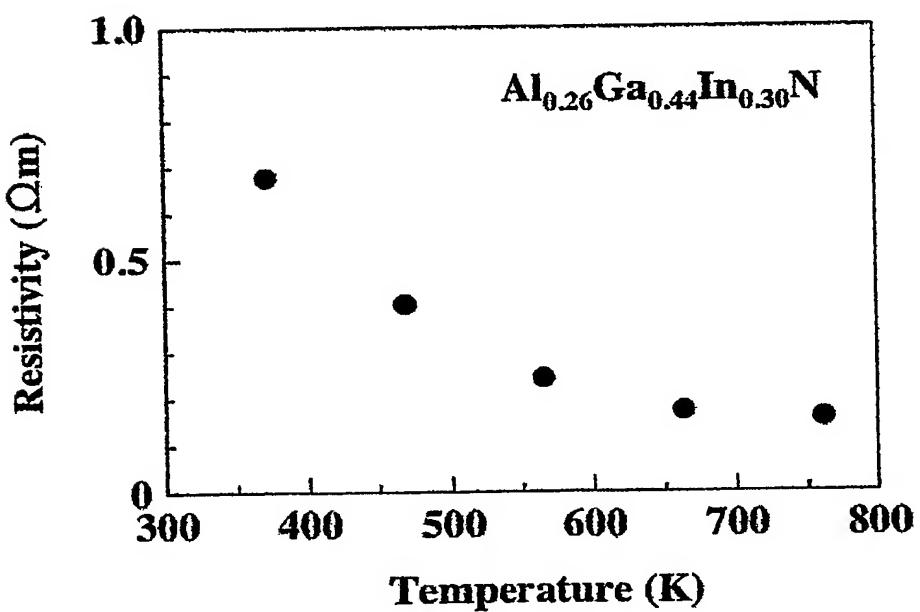
第11図

 $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{N}$ 

第12図



第13図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L35/22, C23C14/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L35/22, C23C14/06Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-134798 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; Figs. 1 to 13 (Family: none)	1-11
A	JP 2001-127350 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Full text; Figs. 1 to 55 (Family: none)	1-11
A	JP 2001-085751 A (NEC Corp.), 30 March, 2001 (30.03.01), Full text (Family: none)	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 October, 2003 (14.10.03)Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 H01L35/22, C23C14/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 H01L35/22, C23C14/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-134798 A (東京瓦斯株式会社) 2002. 05. 10, 全文, 図1-13 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-127350 A (東京瓦斯株式会社) 2001. 05. 11, 全文, 図1-55 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-085751 A (日本電気株式会社) 2001. 03. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 10. 03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野田 誠

4L 8427



電話番号 03-3581-1101 内線 3462